

PERSPEKTIVY VYUŽITÍ CESKÝCH ZDROJU LITHIA

PERSPECTIVES OF CZECH LITHIUM SOURCES EXPLOITATION

Vlastimil Brožek
Vladimír Dufek

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, CR
E-mail: vlastimil.brozek@vscht.cz

Abstrakt

V bilanci zásob ložisek nerostných surovin v České republice je evidováno přes 53 Mt Sn-W rud s obsahem od 0,208 % do 0,286 % Li, bohužel však pro nízkou kovnatost až donedávna nemohlo jejich zpracování konkurovat levným postupem napr. německé firmy CHEMETALL. V šedesátých letech bylo po nadejném zpracování našeho cinvalditu v Lacheme Kaznejov připraveno pracovníky VŠCHT Praha klasickým elektrolytickým postupem z chloridové taveniny kovové lithium, určené především k výrobě hydridu lithného a tetrahydridohlinitanu lithného, ale k zavedení průmyslové výroby z různých příčin nedošlo. Jelikož převážná část tuzemského lithia je obsažena v železitých slídkách, nabízí se nyní možnost získání ekonomicky přijatelných koncentrátů pomocí magnetické separace, zejména použitím vysoce intenzivních supravodivých magnetických separátorů, kdy je možné až petinásobné zvýšení obsahu lithia.

Abstract

In the mineral reserve balance of Czech republic there is filed more than 53 Mt of Sn-W ores with 0,208 - 0,286 % Li content, but unfortunately this low content did not lately allow to take advantage of their exploitation in competition with cheap processing e.g. of German company CHEMETALL. In sixtieth years after promising start of lithium carbonate production from zinnvaldite in Lachema Kaznejov the researchers of Institute of Chemical Technology Prague prepared metallic lithium by classical electrolytic process from chloride melt. The metal was destined first for lithium hydride and lithium aluminium hydride production. The establishing of such production failed from different reasons.

The predominant part of domestic lithium sources is constituted as ferrous micas. Therefore the possibility to obtain concentrates, which would be acceptable from economic point of view reveals in magnetic separation, especially by the use of highly intensive superconducting magnets. They can deliver concentrates with about five time higher lithium content.

1. PRVEK LITHIUM

Prvek lithium objevil v minerálech petalitu, spodumenu a lepidolitu Arfvedson, žák Berzeliuv, roku 1817. Volný kov připravil o rok později Davy podle analogie se získáním kovového sodíku elektrolýzou. O zavedení výroby se zasloužili Bunsen a Matthiessen v r. 1855. Ve dvacátých letech 20. století se osvědčilo lithium jako přísada do ložiskové slitiny pro vagony, tzv. Bahnmetall. Použití lithia a jeho sloučenin bylo dlouho jen omezené. Za posledních 15 let (období 1985-2000) však růst světové spotřeby lithia dosáhl hodnoty 6,2 % ročně. Výrazně tím převýšil růst roční průměrné spotřeby všech sledovaných kovů 3,5 %,

tedy téměř dvojnásobně. Proto si tento prvek zaslouží naši zvláštní pozornost, tím spíše, že tuzemské zásoby jeho minerálu představují nezanedbatelné 1% světových zdrojů lithia.

Jak ukazuje přehled hlavních komerčně využívaných surovin k výrobě lithia a jeho sloučenin, serazených podle klesajícího obsahu lithia (tabulka 1), mezi pet hlavních komodit je zarazován i u nás se vyskytující lepidolit. V jeho názvu se setkáváme s rečnými lepis-šupina a lithos-kámen, jde tedy o minerál lístkovité formy, nazývaný také lithná slída. Nejnovější klasifikace slíd [1] vylučuje v rámci lepidolitu dva minerály, trilithionit a polyolithionit, což je v jisté souvislosti s dříve uvedenými hlavními typy lepidolitu, fialová slída a zelená slída.

Tabulka 1. Komerčně využívané minerály, obsahující lithium

Název	Složení	Teoretický obsah Li [hm.%]
eucryptit	LiAlSiO_4	5,5
amblygonit	$\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$	4,7
spodumen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,7
lepidolit	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	3,6
petalit	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2,3

Table 1. Commercially exploited minerals with lithium content

2. VÝSKYT MINERÁLU, OBSAHUJÍCÍCH LITHIUM, V ČESKÉ REPUBLICE

Hlavními lokalitami rud s obsahem lithia, težených u nás ve 20. století v množství, zajímavém pro získávání lithia, byly krušnohorský Cínovec a slavkovské Krásno. Tato ve střední Evropě ojedinělá ložiska obsahují minerál, kterému se dostalo pojmenování cinvaldit. Podle různé navrhovaných vzorců se jeho složení blíží petalitu či spodumenu a tomu odpovídá obsah Li mezi 3,5 až 4,3 %. V šedesátých letech byl instalován úspěšný poloprovoz výroby uhličitanu lithného z cinvalditu v Lachemě Kaznějov. Průmyslová výroba však z různých důvodů nepokracovala, byť byla rozpravována navazující technologie přípravy kovového lithia klasickým elektrotechnickým postupem. Část vytežených rud zůstala na úložišťích jako odpad po dřívější separaci cínu a wolframu.

Nedávno pojednali o magmatickém a hydrotermální vývoji Li-F granitu z obou lokalit podrobně Dolejš a Štemprok ve Vestníku Českého geologického ústavu [2]. Vedle těchto lokalit znají geologové i další tuzemské zdroje, v první řadě nálezisko lepidolitu u obce Hradisko. Stejnomený vrch, spadající pod Rožnou, leží 10 km jižně od Bystrice nad Pernštejnem, kam přísluší i nedaleká Dolní Rožínka. Před 75 lety popsán nálezisko o délce 1 km a mocnosti 35 m [3], je podle údajů Nemce [4] provázeno dalšími šesti podružnými žilami v těsné blízkosti. Dále se zmiňují Sekanina [5], a nejnověji také Novák a Stanek [6] o lepidolitovém pegmatitu z jižněji ležící Dobré Vody u Velkého Meziříčí. K dispozici jsou i dřívější zprávy o obdobných nálezích v tomto regionu [7].

V jižních Čechách, na východním okraji obce Nová Ves u Kremže, upozornil na povrchovou žílu Li-pegmatitu overené délky 90 m a mocnosti 2 - 13 m Laštovicka [8]. Ta byla popsána podrobněji již roku 1958 [9]. Za zmínku stojí také výskyt amblygonitu-montebrazitu na lokalitě Vernérov u Aše [10], kde jde o výskyt fosfátových minerálů, jejichž zpracování chemickým rozkladem je v porovnání se silikátovými minerály snadnější. Při rostoucím zájmu o lithium je jisté účelné vést v patrnosti stav Li-zdroju u nás.

Geologický průzkum z padesátých let zhodnotil ložisko Rožná jako vycerpané, výzkum tamejších minerálů však pokračoval [11, 12]. Povondra a kol. [13] dokonce upozornili, že kromě Hradiska se nedaleko nalézá ložisko Borovina s elbaitem, obsahujícím 0,6% Li. Dodnes přitahuje tato oblast zájem zahraničních mineralogů a geologů.

3. PREHLED HLAVNÍCH APLIKACÍ LITHIA A JEHO SLOUCENIN

K největším spotřebitelům uhlicitanu lithného, popr. vhodně upravených koncentrátů některých surovin, uvedených v tabulce 1, patří sklářský a keramický průmysl (20 % celkové světové spotřeby lithia). Relativně malé přísady snižují bod tání a viskozitu skla i keramických hmot a umožňují dosáhnout nulové hodnoty součinitele teplotní roztažnosti výrobku. Na druhém místě (s 18 %) je spotřeba při elektrolytické výrobě hliníku. Přísada 1-3% uhlicitanu lithného ke kryolitu snižuje teplotu kapalně lázne a vede proto k úsporám elektrické energie. Obdobné jsou i výhody lithných frit a smaltu.

Příprava různých lithných chemikálií představuje 13 % celkové spotřeby lithia. Významným přínosem pro životní prostředí je např. náhrada chlorofluorovaných uhlovodíků 54%ním roztokem bromidu lithného v chladicích systémech. Další 13 % světové spotřeby představují katalyzátory na bázi lithia při výrobě kaučuku, plastu a farmaceutik. Velké množství hydroxidu lithného (11 % celkové spotřeby Li) odebírají olejářské firmy k výrobě stearanu lithného, používaného jako přísada do mazacích tuků a motorových olejů. Maziva vykazují dobrou viskozitu až do 200°C a zlepšenou kompatibilitu vůči vodě. Obdobně výhodné vlastnosti dodávají Li-sloučeniny také některým barvivům a pigmentům, které navíc získávají i vyšší lesk.

Nejnovejší využití kovového lithia (7 % celkové spotřeby) představují anody baterií a článků s vysokou hustotou energie. První generace Li-MnO₂ se ekonomicky neprosadila, avšak druhá generace tzv. Li-ion ukázala nadejné perspektivy. Proto došlo rychle k vývoji třetí generace Li-polymer plochých baterií, jejichž spotřeba v mobilních telefonech a jiných elektronických výrobcích (note-booky, hracky aj.) neustále roste, jak ukazuje tabulka 2, kde je porovnán růst spotřeby baterií Li-ion s konkurenčními typy nikl-metal-hydrid a nikl-kadmium.

Tabulka 2 Porovnání světové produkce baterií Li-ion s bateriemi Ni-MH a Ni-Cd
(v milionech kusu ročně)

	Li - ion	Ni-MH	Ni-Cd
1994	20	200	1400
1996	100	400	1300
1998	250	800	1400
2000	450	1100	1300
2002	700	1000	1200
2004 (prognóza)	900	900	1100

Table 2. The comparison of world Li-ion batteries production with Ni-MH and Ni-Cd

Do roku 2005 je očekáváno zavedení výroby slitiny Mg-Li v automobilovém průmyslu s dlouhodobým výhledem až 100 kg na vuz [14]. Sledována je též možnost aplikace lithno-grafitových baterií v elektromobilech. Předpovídané využití lithia při jaderné fúzi přichází v úvahu kolem roku 2050.

4. SOUCASNÁ DULNÍ CINNOST

Je známo, že v dole Rožná I. probíhala od roku 1957 pod supervizí SSSR výberová těžba uranové rudy s kovatostí 0,25-0,30% U. Z celkových 109 kt čistého českého uranu, tedy vyšší množství než těžba v samotném SSSR, připadlo 15 % na Rožnou. V roce 1995 bylo schváleno pokračování těžby v Rožné usnesením vlády ČR c. 244/1995. Na počátku roku 1997 byla těžba časově omezena do r. 2002. Dalším usnesením vlády c.1107 z 8.11. 2000 byl termín likvidace těžby určen nejpozději od 1.1. 2004 s konečným datem 31. 12. 2005 [15]. Dnes teží rudu v odštepném závodu GEAM státního podniku DIAMO téměř 500 pracovníků a dalších 150 je zamestnáno v chemické úpravě Dolní Rožínka, odkud je expedováno ročně průměrně 320 t koncentrátu diuranátu amonného špíkové světové jakosti.

Pokud by se ukázalo výhodné získávat, byť přechodně, v této lokalitě lithiové nebo jiné minerály, jeví se určitá možnost využít v blízké budoucnosti některých stávajících zařízení i pro úpravu lithného pegmatitu z lokality Hradisko, v níž se již v 18. století vyskytovaly shluky lepidolitu až 0,5 m velké [16].

5. NEJNOVEJŠÍ GEOLOGICKÉ PRUŽKUMY

Vedle již zmíněných různých forem lepidolitu (fialová a zelená slída) se na lokalitě Rožná vyskytují také jiné minerály, obsahující lithium: amblygonit [17], rossmanit, podrobně sledovaný Selwayem a kol. [18], Cerným a kol. [19] a konečně trilithionit a polyolithionit, popsané Novákem a kol. [20]. Výsledky rozboru za použití SIMS k určení lehkých prvků H, Li, Be a B [21] ukázaly u vybraných vzorků od 2,13 do 3,31% Li. U vzorku polyolithionitu byl obsah Li 2,65%, jak dokládá tabulka 3. Výsledky našich analýz vzorku fialového a zeleného lepidolitu, odebrané z výsypu náležiště v lokalitě Rožná uvádíme v tabulce 4. Tyto vzorky nebyly zbaveny balastní horniny. Označení v tabulce se týká převládající barvy vzorku. Za zmínku stojí zjištění významně vyššího obsahu rubidia a cesia oproti údajům v tabulce 3.

Tabulka 3. Obsahy lithia a dalších prvků (%) ve vzorcích minerálu podle Nováka [20]

	Trilithionit I	Trilithionit II	Trilithionit III	Polyolithionit
Li	2,13	2,60	3,31	2,65
Al	1,38	1,23	1,04	2,6
Si	6,56	6,74	6,94	7,35
K	1,77	1,75	1,80	1,74
Fe	0,0	0,004	0,004	0,001
Rb	0,17	0,16	0,08	0,09
Cs	0,01	0,003	0,044	0,129

Table 3. The content of lithium and other elements (%) in minerals sampled after Novak [20]

Tabulka 4. Výsledky našich chemických rozboru lepidolitu z Rožné

	Vzorek fialový	Vzorek zelený	Vzorek šedý
Li	2,87	2,75	2,14
Al	7,5	11,1	6,8
Si	15,8	19,1	27,8
K	5,4	9,6	7,8
Fe	0,2	0,8	0,2
Rb	0,8	1,5	0,7
Cs	0,08	0,14	0,07

Table 4. The results of our chemical analysis of lepidolith from Rožná

5. ZÁVER

I když těžbu lithiových minerálů v Rožné nebo Cínovci či jiné lokalitě u nás nebude v současné hospodářské situaci příliš snadné obnovit, je na místě alespoň upozornit na tuzemské možnosti, dané zvýšenou světovou potřebou lithia pro výkonné baterie, lehké slitiny, určené mj. pro využití v kosmu i pro další aplikace, jadernou techniku nevyjímaje.

Tato práce vznikla v rámci přípravy projektu MPO c. FF-P2/057

LITERATURA

- [1] RIEDER, M. et al., Nomenclature of the micas, *Canad. Mineral*, **36**, 1998, 41-8
- [2] DOLEJŠ, D., ŠTEMPROK, M., Magmatic and hydrothermal evolution of Li-F granites: Cínovec & Krásno intrusions, Krušné hory batholith, *Bull. Czech geol. Surv.* **76**, 2001, No.2, 77-99
- [3] SEKANINA, J., Lepidolit u Rožné, *Cas. Morav.zem.mus.*, 1928, **26**, 113-124
- [4] NEMEC, D. The Rožná Pegmatite field, Western Moravia *Chem.Erde*, **58**, 1998, 233-46
- [5] SEKANINA, J., Naše lithné nerosty, *Príroda* **23**, 1930, **70**, **43**, 1950, 50-53
- [6] NOVÁK, M., STANEK, J., Lepidolitový pegmatit od Dobré Vody u Velkého Meziříčí, Západní Morava *Acta Mus. Moraviae, Sci. geol.* **LXXXIV**, 1999, 3-44
- [7] VOHLÍDAL, A., Lithné pegmatity od Jeclova na Jihlavsku, *Príroda* **24**, 1931, 323
- [8] LAŠTOVICKA, Z., Li-pegmatit v Nové Vsi u Kremže, *Minerál* **11**, 2003, c.2, 89-93
- [9] CECH, F., STANEK, J., *Cas.Mineral.Geol.* **3**, 1958, 407-410
- [10] KUŠNÍR, I., Sn-Li rudy Aš-Vernérov, *Geofond Praha, FZ* **2908**, 1958
- [11] NOVOTNÝ, M., ŠTELCL, J., *Práce Mor.akad.ved.prír.* **23**, 1951, 259-274
- [12] POKORNÝ, J., *Acta Mus. Moraviae, Sci. nat.*, **41**, 1956, 31-48
- [13] POVONDRA, P., Cech F., Stanek J., *Acta Univ.Carol., Geol.*, 1985, 1-24
- [14] HAFERKAMP, M. et al., Development, Processing and Application Range of Mg-Li Alloys, *Material Science Forum, Vols.* **350-351**, 2000, 31-41
- [15] SEDLÁČEK, B. a kol., *Rudy, Uhlí a Geol. průzkum* 2002, c.10, 3-8
- [16] PARÍZEK, J., Objev a těžba lepidolitu v Rožné, *Minerál* **7**, 1999, c.4, 299-304
- [17] SEKANINA, J., *Práce Mor. akad. ved prír.* **22**, 1950, 211-218
- [18] SELWAY, J.B., NOVÁK, M. et al.: Rossmanite, a new alkali-deficient tourmaline, *Amer. Mineral* **83**, 1998, 894-900

- [19] CERNÝ, P. et al.: Geochemical and structural evolution of micas in the Rožná and Dobrá Voda pegmatites, *Mineral. Petrol.*, 55, 1995, 177-202
- [20] NOVÁK, M.: Rožná near Bystrice nad Pernštejnem, a large pegmatite dike of lepidolite subtype, *Lepidolite 200, Int.Symp. Nové Mesto na Morave, 1992*
- [21] NOVÁK, M., CERNÝ, P. et al.: Lepidolite pegmatite, minerals of interest: muscovite, trilithionite, polyolithionite (Li, Be, B, OH, F) *Light Elements in Rock-forming Minerals (LERM June 2003) Int.Symp. Nové Mesto na Morave, p.39-46.*